## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001022066 A

(43) Date of publication of application: 26.01.01

### (54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PRINTING PLATE USING SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive composition capable of handling in a light room, no needing development or wiping operation and excellent i sensitivity. resolution and various characteristics such as printing resistance incorporating a hydrophilic polymer having amido an glycidyl groups in a side chain, a crosslinking agen and a light absorber.

SOLUTION: The photosensitive composition contains hydrophilic polymer having amido and glycidyl groups i a side chain, a crosslinking agent and a light absorber

The crosslinking agent may be any compound whic enhances the water resistance of the hydrophilic polyme by crosslinking reaction with the hydrophilic polymer and it is particularly selected from a polyamin compound, a polycarboxylic acid compound, its acid anhydride and polyphenol compounds, each of whic reacts readily with the glycidyl group in th hydrophilic polymer. The amount of the hydrophilic polymer is 97-40 wt.%, preferably 95-45 wt.% (expresse in terms of solid matter), the amount of the crosslinking agent is 3-60 wt.%, preferably 5-55 wt.% and the amount of the light absorber is preferably 2-2 pts.wt. based on 100 pts.wt., in total, of th hydrophilic polymer and the crosslinking agent.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(51) Int. CI

G03F 7/038 B41N 1/14

(21) Application number: 11194054

(22) Date of filing: 08.07.99

(71) Applicant:

MITSUI CHEMICALS INC

(72) Inventor:

**SUZUKI YUKO MASE HIROSHI** SASAGAWA TOMOYOSHI

**SATO TORU HIROSE SUMIO** 

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001 — 22066

(P2001-22066A)

(43)公開日 平成13年1月26日(2001.1.26)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> |       | 識別記号 | FΙ   |       |       | テーマコード(参考) |
|---------------------------|-------|------|------|-------|-------|------------|
| G03F                      | 7/038 | 503  | G03F | 7/038 | 5 O 3 | 2H025      |
| B41N                      | 1/14  |      | B41N | 1/14  |       | 2H114      |

# 審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 7 頁)

| (21)出願番号 特願平11-194054 (71)出願人 000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目 2番5号 (72)発明者 鈴木 祐子 神奈川県横浜市桑区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 間瀬 比呂志 神奈川県横浜市桑区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 笹川 知由 神奈川県横浜市桑区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 |          |                     |                   |      |
|--|----------|---------------------|-------------------|------|
| (22)出願日 平成11年7月8日(1999.7.8) 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 (72)発明者 鈴木 祐子 神奈川県横浜市衆区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 間瀬 比呂志 神奈川県横浜市衆区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 笹川 知由 神奈川県横浜市衆区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内                       | (21)出願番号 | 特顯平11-194054        | (71)出願人 000005887 |      |
| (72)発明者 鈴木 祐子 神奈川県横浜市榮区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 間瀬 比呂志 神奈川県横浜市榮区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 笹川 知由 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内   |          |                     | 三井化学株式会社          |      |
| 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内<br>(72)発明者 間瀬 比呂志<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内<br>(72)発明者 笹川 知由<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内  | (22)出顧日  | 平成11年7月8日(1999.7.8) | 東京都千代田区霞が関三丁目2番   | 5号   |
| 神奈川県横浜市榮区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内<br>(72)発明者 間瀬 比呂志<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内<br>(72)発明者 笹川 知由<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内  |          |                     | (72)発明者 鈴木 祐子     |      |
| (72)発明者 間瀬 比呂志 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内 (72)発明者 笹川 知由 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 化学株式会社内   |          |                     |                   | 电 三井 |
| 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内<br>(72)発明者 笹川 知由<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内  |          |                     | 化学株式会社内           |      |
| 化学株式会社内<br>(72)発明者 笹川 知由<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内   |          |                     | (72)発明者 間瀬 比呂志    |      |
| (72)発明者 笹川 知由<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内  |          |                     | 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番 | 也 三井 |
| (72)発明者 笹川 知由<br>神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井<br>化学株式会社内  |          |                     | 化学株式会社内           |      |
| 化学株式会社内  |          |                     |                   |      |
| 化学株式会社内  |          |                     | 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番 | 包 三井 |
| 最終頁に続く   |          |                     |                   |      |
| 最終質に続く   |          |                     |                   |      |
|  |          |                     | 最終                | 質に続く |

# (54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いた印刷版

# (57)【要約】

【解決手段】 側鎖にアミド基と、グリシジル基を有する親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤を含有する感光性組成物、及び該感光性組成物を含有する感光層を有する湿し水を用いる平版用の印刷版。

【効果】 明室下で取扱うことができ、現像や拭き取り操作を必要とせず、且つ、良好な感度を有し、親水性と耐水性のバランスに優れ、解像度と耐刷性を有する等印刷性にも優れる印刷版である。

30

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖にアミド基、及びグリシジル基を有する親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤を含有する感光性組成物。

1

【請求項2】 架橋剤が多価アミン化合物、多価カルボン酸化合物、その無水物、及び多価フェノール化合物から選択される1種又は2種以上である請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】 親水性ポリマー97~40重量%、架橋剤3~60重量%、及び該親水性ポリマーと該架橋剤100重量部に対し光吸収剤2~20重量部を含有する請求項1又は2記載の感光性組成物。

【請求項4】 親水性ポリマーが少なくともアミド基を有する不飽和モノマーと、グリシジル基を有する不飽和モノマーを共重合して得られるものである請求項1~3のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項5】 親水性ポリマーが下記組成を有する請求項1~4のいずれかに記載の感光性組成物。

- アミド基を有する部分 30~97重量%、
- ・グリシジル基を有する部分 3~60重量%
- ・その他の部分 0~50重量%

【請求項6】 アミド基を有する不飽和モノマーが無置 換又は置換アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド又は N-ビニルピロリドンである請求項4又は5記載の感光性 組成物。

【請求項7】 光吸収剤が波長 $750\sim1100$ nmの 領域に光吸収能を有するものである請求項 $1\sim6$ のいず れかに記載の感光性組成物。

【請求項8】 基材上に直接又は他の層を介して、請求項1~7のいずれかに記載の感光性組成物を含有する感光層を有する印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は印刷用の版、近赤外領域の光に感光し、明室でも取り扱うことができ、版に直接レーザーで描画でき、且つ現像や拭き取り操作が不要で、種々の印刷特性に優れた平版印刷、特に湿し水を用いる平版印刷用の刷版に用いられる感光性組成物、及びこの感光性組成物を用いた印刷版に関する。

## [0002]

【従来の技術】平版印刷、所謂オフセット印刷は紙への印刷に於いて主流であり、広く用いられている。従来このオフセット印刷で用いられる刷版は、印刷原稿を一旦紙等に出力した後、この原稿を写真撮影して版下フィルムを作成し、この版下フィルムを通して感光性の刷版を露光、現像することにより作られていた。

【0003】しかし、近年情報のデジタル化とレーザーの高出力化により刷版の作成に於いて上記した版下フィルムを使用せずに、レーザーを走査して直接刷版に描画して版を作成する方法、所謂CTP(Computer To Plat 50

e) 法が実用に供されている。

【0004】現在実用化されているCTP用の版としては、500nm前後の可視光による光反応を用いたフォトポリマー型の刷版があるが、この版は勿論現像を必要とするだけでなく、解像度が劣り、また明室での取り扱いができないという問題点がある。

【0005】そして、このような問題点を改良するために、特開平7-20629号公報には、近赤外線領域の光による熱反応を用いた刷版が開示され、該版は既に市場に供されている。しかしこの版は確かに明室で取り扱うことができ、且つ解像度も優れるが、依然として現像処理を必要としている。

【0006】更に、現像処理の不要な版としては、特開平7-314934号公報に、チタン又はチタン酸化物等の無機系の光吸収層の上にシリコーン樹脂の撥インク層を積層した構成の版も開発されている。そして、該版も市販されているが、この版はシリコーン樹脂層がインクをはじき非画線部となり、近赤外光の照射により画線部が形成されるが、光の照射だけでは照射部のシリコーン樹脂層は除去されず、印刷に際しては光を照射した部分のシリコーン樹脂を除去するために拭き取り操作を必要とする。もしこのシリコーン樹脂の拭き取りが不十分な場合は照射部にインクが十分に付着せず、画線部に欠陥が生じ、うまく印刷できない。

【0007】また、例えば、特開平6-199064号公報には、基体上にニトロセルロースにカーボンブラックを分散した光吸収層とその上に親水層又は撥インク層を積層してなる版が開示されている。この版は光吸収層の熱分解により光吸収層とその上の親水層又は撥インク層が取り除かれ、親インク性の基体表面を露呈させる、所謂アブレーションによって版の露光が行われる。この版は明室でも取り扱うことができ、現像や拭き取り等の処理は不要であるが、光吸収層とその上の親水層又は撥インク層の除去に多大なエネルギーが必要となり、露光に長い時間を必要とし、また、除去された光吸収層とその上の親水層又は撥インク層やその分解物の一部が版の露光部の周辺の未露光部の親水層又は撥インク層の上に堆積し、インクが付着しない性質の低下を招くという問題がある。

【0008】また、樹脂等を含有する光吸収層を有する 基体に別の基体を密着させて光を照射し、その際に発生 する熱により光吸収層等を他方の基体に転写する方法も 提案されてはいるが、この方法はゴミ等が付着したりし て基体同士を均一に密着させるのが困難であったり、転 写に多大なエネルギーを必要としたり、且つ、転写した 光吸収層の強度が弱く印刷時に剥がれてしまうという欠 点がある。

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】このように従来のCT P用の印刷版は上記した種々の問題点を抱えており、こ

10

30

3

のような問題点を改良したCTP用の版の開発が強く望まれていた。即ち、本発明の課題は、明室で取り扱うことができ、現像や拭き取り操作が不要で、且つ感度、解像度、耐刷性等の種々の印刷特性に優れたCTP用の版に用いられる感光性組成物、及びその感光性組成物を用いた印刷版を提供することである。

#### [0010]

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記した課 題を解決するために鋭意検討を行い、本発明を完成し た。即ち、本発明は、(1)側鎖にアミド基、及びグリ シジル基を有する親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤 を含有する感光性組成物、(2)架橋剤が多価アミン化 合物、多価カルボン酸化合物、その無水物、及び多価フ ェノール化合物から選択される1種又は2種以上である (1) 記載の感光性組成物、(3) 親水性ポリマー97 ~40重量%、架橋剤3~60重量%、及び該親水性ポ リマーと該架橋剤100重量部に対し光吸収剤2~20 重量部を含有する(1)又は(2)記載の感光性組成 物、(4)親水性ポリマーが少なくともアミド基を有す る不飽和モノマーと、グリシジル基を有する不飽和モノ マーを共重合して得られるものである(1)~(3)の いずれかに記載の感光性組成物、(5)親水性ポリマー が下記組成を有する(1)~(4)のいずれかに記載の 感光性組成物、

- ・アミド基を有する部分 30~97重量%、
- ・グリシジル基を有する部分 3~60重量%
- · その他の部分 0~50 重量%

(6) アミド基を有する不飽和モノマーが無置換又は置換アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド又はN-ビニルピロリドンである(4) 又は(5) 記載の感光性組成物、(7) 光吸収剤が波長750~1100nmの領域に光吸収能を有するものである(1)~(6)のいずれかに記載の感光性組成物、(8) 基材上に直接又は他の層を介して、(1)~(7)のいずれかに記載の感光性組成物を含有する感光層を有する印刷版、である。

#### [0011]

【発明の実施の形態】本発明に於ける感光性組成物は、 側鎖にアミド基、及びグリシジル基を有する親水性ポリ マー、架橋剤及び光吸収剤を含有するものである。

 4

タ) アクリルアミド、N, Nージメチル (メタ) アクリルアミド、Nーエチル (メタ) アクリルアミド、N, Nージエチル (メタ) アクリルアミド、N, Nージメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、Nーイソプロピル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、メチロール (メタ) アクリルアミド、メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、 (メタ) アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

【0013】本発明に於いては、重合のし易さ、入手の容易さ等からアミド基を有する不飽和モノマーとしては無置換又は置換アクリルアミド、Nービニルアセトアミド、Nービニルピロリドンが好ましい。また、本発明に於いてはこれらのアミド基を有する不飽和モノマーは1種又は2種以上を用いてもよい。

【0014】一方、グリシジル基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、パラビニルフェニルグリシジルエーテル、更にイタコン酸、フマル酸やマレイン酸等の不飽和二塩基酸のジグリシジルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルのグリシジルエステルのがリシジルエステル等が挙げられる。これらのグリシジル基を有する不飽和モノマーの中で前記アミド基を有する不飽和モノマーとの共重合の容易さからグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。これらのグリシジル基を有する不飽和モノマーも1種又は2種以上を用いてもよい。

【0015】また、本発明の親水性ポリマーは側鎖にアミド基とグリシジル基を有するが、側鎖にグリシジル基を有する不飽和モノマーを共重合する方法に加え、本発明においては(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボキシル基を有する不飽和モノマーやパラヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基を有する不飽和モノマーを共重合した後に、該カルボキシル基やフェノール性水酸基とエピクロルヒドリンをアルカリの存在下に公知の方法で反応させてグリシジル基を導入することもできる。

【0016】更に、本発明の親水性ポリマーに於いて、前記したアミド基を有する不飽和モノマーやグリシジル基を有する不飽和モノマーと共重合可能な不飽和モノマーとしては特に制限はないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジュチルアミノエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソポロニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

10

30

ート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、スチレン、αーメチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、等が挙げられる。

【0017】尚、不飽和モノマー類の前記の記述に於いて、(メタ) アクリルアミドや(メタ) アクリル酸等に於ける(メタ) アクリル、(メタ) アクリロイル、更にメタ) アクリレート等はアクリルとメタクリル、アクリロイルとメタクリロイル、アクリレートとメタクリレートの両者を意味する。

【0018】本発明の親水性ポリマーに於いては、感光層の親水性と耐水性のバランスや種々の印刷特性の点から前記アミド基を有する部分の割合は30~97重量%が好ましく、更に好ましくは50~95重量%、グリシジル基を有する部分は3~60重量%、更に好ましくは5~50重量%であり、その他の部分は0~50重量%、更に好ましくは0~40重量%である。

【0019】尚、アミド基を有する部分とは、アミド基を有する不飽和モノマーに由来する部分をいい、グリシジル基を有する不飽和 20 モノマーに由来する部分をいう。また、カルボキシル基やフェノール性水酸基を有する不飽和モノマーを共重合した後に、該カルボキシル基やフェノール性水酸基を公知の方法でエピクロルヒドリンと反応させグリシジル基を導入したものは、グリシジル基を有する不飽和モノマーに由来する部分とする。

【0020】本発明に於ける親水性ポリマーは、前記したアミド基を有する不飽和モノマー、グリシジル基を有する不飽和モノマー、及び必要な場合はその他の共重合可能な不飽和モノマーの混合物をラジカル重合開始剤を用いて、塊状又は水、アルコール等の溶剤を用いて、常温から150℃の温度で通常の方法で重合することによって得られる。

【0021】この際用いられるラジカル重合の開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、ベンゾイルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化物類、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、アゾビスアミジノプロパン塩酸塩等のアゾ化合物類が挙げられる。又、重合の際にはメルカプタン類の連鎖移動剤やレドックス反応によりラジカルを発生する場合は種々の還元剤やアミン類を用いても良い。

【0022】本発明の感光性組成物は親水性ポリマー、 架橋剤及び光吸収剤を含有するものであるが、その混合 割合は感光層の親水性と耐水性のバランスや種々の印刷 特性の点から、固形分で親水性ポリマー97~40重量 %、好ましくは95~45重量%、更に好ましくは90 ~50重量%、架橋剤は3~60重量%、好ましくは5 ~55重量%、更に好ましくは10~50重量%、及び 光吸収剤は前記親水性ポリマーと架橋剤の固形分の合計 50 0

100重量部に対し2~20重量部が好ましい。

【0023】本発明に於いて用いられる架橋剤として は、前記親水性ポリマーと架橋反応して親水性ポリマー の耐水性を向上させるものであればよく、特に、親水性 ポリマー中のグリシジル基と容易に反応する多価アミン 化合物、多価カルボン酸化合物及びその酸無水物、多価 フェノール化合物類が挙げられる。これらの化合物のよ り具体例としては、エポキシ樹脂の硬化剤として種々の 公知の化合物が知られている。これらの公知の化合物 は、例えば、多価アミン化合物としてはエチレンジアミ ン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、 テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミ ン、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ アミノジシクロヘキシルメタン、キシリレンジアミン、 メタフェニレンジアミン、メチレンビスアニリン等のポ リアミン類や該ポリアミン類のエポキシ化合物のアダク ト類、更に、前記ポリアミン類とダイマー酸等多価カル ボン酸との縮合物であるポリアミドアミン類や該ポリア ミドアミンのエポキシ化合物のアダクト類、アジピン酸 ヒドラジド、フタル酸ヒドラジド等が挙げられ、多価カ ルボン酸化合物としては、アジピン酸、デカンジカルボ ン酸、テトラヒドロフタル酸及びその無水物、ヘキサヒ ドロフタル酸及びその無水物、フタル酸及びその無水 物、トリメリット酸及びその無水物等が、また、多価フ ェノール化合物としてはノボラック樹脂、クレゾールノ ボラック樹脂、ポリビニルフェノール等が挙げられる。 これらの架橋剤は前記親水性ポリマーの溶液に溶解し

【0024】本発明に於いてはグリシジル基と前記架橋 剤との反応を促進するために硬化触媒として種々の公知 の塩基性化合物や酸性化合物を併用しても良い。

て、又は分散して用いることもできる。

【0025】本発明に於いて用いられる光吸収剤としては、波長750~1100nmの領域の光を吸収する染料や顔料が挙げられる。より具体的には、シアニン系色素、ポリメチン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、アントラシアニン系色素、アン系色素、ベングキノン系色素、ナフトキノン系色素、ジチオール金属錯体類、ジアミンの金属錯体類、ニグロシン、カーボンブラック等が挙げられる。これらの光吸収剤は感光性組成物に溶解していても、また分散していても良い。

【0026】本発明の感光性組成物は、前記した親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤、その他所望により硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、はじき防止剤やカップリング剤等の添加剤を混合して得られる。

【0027】本発明の印刷版は基材上に、上記した感光性組成物からなる感光層を成膜してなるが、その際用いられる基材としてはアルミ板、鋼板やポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン等のプラスチックフィルムや紙等が挙げられる。これらの基材の厚さは特に制限はない

が通常100~400μm程度である。

【0028】本発明に於いては前記基材上に前記感光性 組成物からなる感光層を成膜するが、この際、感光層の 基材との密着性を向上させるため、熱の拡散を防止する ため、或いは照射した光のハレーションを防止するため 等に基材と感光層の間に1層又は2層以上の中間層を設 けたり、基材の表面を、例えばコロナ放電処理や粗面化 処理等を行っても良い。

【0029】本発明に於いて、感光層の成膜方法は、感光性組成物の溶液を塗布するが、塗布する方法としては塗布する溶液の粘度や塗布速度等によって異なるが、通常の例えば、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンフローコーターやスプレー法等を用いれば良い。感光性組成物を塗布した後、加熱して乾燥及び感光層を架橋、硬化する。加熱温度は通常50~200℃程度である。感光層の膜厚は特に制限はないが、通常0.5~10μm程度が好ましい。本発明の印刷版に於いては、感光層を成膜した後、該感光層を保護するために感光層の上にフィルムを積層しても良い。

【0030】本発明の印刷版は波長750~1100nmの領域の光に感光性を有する。版を該領域の光に露光し、情報を記録することにより実際に印刷に用いる版を作ることができる。例えば830nmの高出力半導体レーザー、又は1064nmのYAGレーザーを搭載した、所謂サーマル版用のプレートセッター(露光機)を用いれば良い。

【0031】本発明の印刷版の感光層は、照射レーザー 光を吸収し、発熱する。この発熱により光吸収剤の分解 や親水性ポリマーの分解が起こる。そして、レーザー光 を照射した部分の感光層は親水性から親インク性にその\*30

\* 性質が変化し、現像や拭き取り操作をしなくてもレーザー光の照射部にはインクが付着し、印刷が可能となる。レーザー光の照射部が親水性から親インク性に変化する機構の詳細は不明であるが、親水性の基であるアミド基、カルボキシル基、水酸基等が脱離したり、またこの脱離等によって架橋が進行して吸水率が低下すること等により親インク化すると考えられる。また、本発明の印刷版の感光層は解像度、網点再現性や耐刷性にも優れる。勿論明室でも取り扱うことが出来る。

#### [0032]

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

[実施例1~3、及び比較例1、2]

(親水性ポリマーの合成) 1000ccのフラスコに水400gを入れ、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温する。窒素ガスをフラスコに流しながら、アクリルアミド78 g、グリシジルアクリレート15 g、及びアクリロニトリル27 g、水80 gからなるモノマー溶液と過硫酸カリ0.5gを水50 g溶解した開始剤の水溶液を、内温を80℃に維持しながら、別々に3時間に渡り連続滴下した。滴下終了後80℃で2時間重合を続けた後、更に90℃で2時間重合した、最後に水153gで希釈して親水性ポリマーの水溶液を合成した。このポリマーの水溶液は粘度が2800mPa・s、固形分は15重量%であった。

【0033】(感光性組成物)次に上記親水性ポリマーと、表1に示した種類の架橋剤を固形分の組成が表1に示した重量部になるように混合した溶液に、光吸収剤として、VOーナフタロシアニン5重量部をサンドミルを用いて分散して、感光性組成物を作った。

[0034]

【表1】

表 1

|              | 親水性ポリマー | 架橋剤 粗類      | 畳   |
|--------------|---------|-------------|-----|
| <b>突施例 1</b> | 7 0     | イソホロンジアミン   | 2 5 |
| 2            | 9 5     | トリエチレンテトラミン | 5   |
| 3            | 4 5     | エポキーH350    | 3 5 |
| 比較例 1        | 9 9     | トリエチレンテトラミン | 1   |
| 2            | 3 5     | エポキーH350    | 6 5 |

エポキーH350:ポリアミドアミン(三井化学(株)翹品)

【0035】(印刷版の作成)0.2 mmのポリエステルフィルムに上記感光性組成物をブレードコーターを用いて塗布した後、120℃で3時間乾燥し、3μmの膜厚の感光層を成膜して印刷版を作成した。

【0036】(評価)この版に830nmの半導体レザー光を集光しながら光を走査して情報の記録を行った。レーザー光を照射した部分は青色から灰色に変色した。感度は260 mJ/cm²であった。この露光した版を水有りのオフセット印刷機にセットして印刷を行った。実施例 50

1~3の印刷版は光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、綺麗な印刷ができた(以後該特性を印刷性と称す)。また、高解像度、及び耐刷性にも優れていた。一方、比較例1の印刷版は架橋剤の量が不足したために、感光層の耐水性に劣り、極少量の印刷で感光層が印刷する際の水で膨潤剥離し、うまく印刷できなかった。また、比較例2は親水性ポリマーの量が少ないため、感光層の未露光部の親水性が十分でないために水が付着せずにインクが付着し、

Q

うまくオフセット印刷ができなかった。尚、いずれの版 も通常の明室下で取扱っても全く問題は生じなかった。 【0037】 [実施例4~6、比較例3~5] 実施例1 と同じ方法で表2に示した重量組成のモノマー混合物12\* \* 0gと水75g からなるモノマー水溶液を用いて重合して親 水性ポリマーを合成した。

[0038]

【表2】

發2

| 想水性<br>ポリマー登号 | アクリル<br>アミド | グリシジル<br>アクリレート | ヒドロキシエチル<br>アクリレート | メチル<br>アクリレート | アクリロ<br>ニトリル |
|---------------|-------------|-----------------|--------------------|---------------|--------------|
| a             | 5 5         | 5               | 5                  | 2 0           | 15           |
| b             | 9 5         | 5               | _                  | <del></del>   | _            |
| С             | 5 0         | 3 5             | 1 5                | _             |              |
| d             | 9.8         | 2               | <del>-</del>       | _             | _            |
| 9             | 2 5         | 2 0             | 1 5                | 2 5           | 1 5          |
| f             | 3 0         | 6 5             | _                  | 5             |              |

【0039】表2の親水性ポリマーを70重量部、表3に 示した種類の架橋剤を30重量部、及び硬化促進剤として 1,1-ジメチル-3-p-クロル尿素1重量部からなる配合 液に表3に示した光吸収剤7重量部を加えた後、サンド ミルにより架橋剤及び/又は光吸収剤を溶解、又は粉砕 20 分散して感光性組成物を作った。そして接着性向上のた めに予めプライマーとして2μmの厚さのブチラール樹 脂(エスレックBM-2、積水化学(株)の製品)を塗布し た0.2mmの厚さのアルミ板に該感光性組成物を塗布 し、160℃で1時間乾燥し、2μmの厚さの感光層を有 する印刷版を作成した。

【0040】この版を用いて実施例1と同じ方法で露光 し、印刷性の評価を行った。実施例4~6の印刷版の感※ ※度はそれぞれ300、290、260 mJ/cm²であり、解像度、印刷性、及び耐刷性はいずれも優れていた。一方、比較例3~5の版は感度は300mJ/cm²で問題はなかったが、比較例3の版は感光層の耐水性が不良であり、ごく少量部数の印刷で感光層が基材から剥離し、耐刷性が不良であった。そのため解像度、印刷性の評価は出来なかった。また、比較例4及び5の版は耐刷性には問題なかったが、未露光部にもインキが激しく付着し、印刷性が不良であった。そのために解像度は評価できなかった。尚、いずれの版も通常の明室下で取扱っても全く問題は生じなかった。

[0041]

【表3】

表 3

|              | <b>緑水性ポリマー番号</b> | 架桁剤         | 光吸収和      |
|--------------|------------------|-------------|-----------|
| <b>契施钢 4</b> | a                | テトラヒドロフタル酸  | IR-125    |
| 5            | b                | アジピン酸ジヒドラジド | IR-125    |
| 6            | c                | テトラヒドロフタル酸  | MA-100    |
| 此效例 3        | d                | テトラヒドロフタル盛  | R - 1 2 5 |
| 4            | e                | テトラヒドロフタル破  | R - 1 2 5 |
| 5            | f                | テトラヒドロフタル酸  | R - 1 2 5 |

IR-125:シアニン色素(アクロス社製品)

MA-100:カーボンブラック(三菱カーボン(砕) 製品)

【0042】[実施例7~10] 実施例1の親水性ポリマーの合成に於いて、アクリルアミドの代わりに表4に示したアミド基を有するモノマー、開始剤に過硫酸カリの代わりにV-50(和光純薬(株)の水溶性アン系開始剤)を用いて、更に重合溶液のPHを7.5~8に水酸化ナトリウムで維持しながら実施例1と同じ方法で親水性ポリマーを合成した。次に実施例1と同じ配合処方で感光性組成物を作った。

【0043】そして該感光性組成物を用いて実施例1と 同じ方法で印刷版を作成し、実施例1と同じ方法で露光☆50

★及び印刷性の評価を行った。感度は260、260、240、 280mJ/cm²であり、いずれの版も解像度、印刷性、及 び耐刷性に優れていた。尚、いずれの版も通常の明室下 で取扱っても全く問題は生じなかった。

[0044]

【表4】

表 4

| 実施例 | アミド基モノマー種類    |
|-----|---------------|
| 7   | ジメチルアクリルアミド   |
| 8   | ダイアセトンアクリルアミド |
| 9   | N-ビニルアセトアミド   |
| 1 0 | ハービニルピロリドン ·  |
|     |               |

12

\*【発明の効果】本発明の感光性組成物は、側鎖にアミド 基と、架橋性官能基であるグリシジル基を有する親水性 ポリマーと架橋剤及び光吸収剤を含有するものであり、 該感光性組成物を感光層に用いたオフセット印刷版は波 長750~1100nmの光に感光し、明室下で取扱う ことができ、現像や拭き取り操作を必要とせず、且つ、 良好な感度を有し、親水性と耐水性のバランスに優れ、 解像度と耐刷性を有する等印刷性にも優れるものであ る。

[0045]

, , - e

\* 10

フロントページの続き

(72) 発明者 佐藤 徹

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三

井化学株式会社内

(72) 発明者 広瀬 純夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

**※**20

※ F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA12 AB03 AD01

BH03 CB06 CB14 CB15 CB41

CB47 CC12 CC13 CC17 CC20

2H114 AA06 AA15 BA02 DA27 DA29

DA32 DA33 DA52 FA10